⑩公開特許公報(A) 平1-197520

§Int. Cl.⁴	識別記号	庁内整理番号	43公開	989)8月9日	
C 08 G 59/40 C 08 F 299/04 C 08 L 63/00	N J N M S J	7602-4 J 7445-4 J 審査請求	朱請求	請求項の数 3	(全8頁)
9発明の名称 樹脂	組成物 ②特願	昭63-21942			

②出 願 昭63(1988)2月3日

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作 渡 部 真 貴 雄 個発 明 者 所生産技術研究所内 株式会社日立製作 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 @発 明 者 田 中 勇 所生産技術研究所内 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作 菊 者 池 黀 ⑫発 明 所生産技術研究所内 齌 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作 四発 明 者 岡 所生産技術研究所内 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地 の出 頭 人

個代 理 人 弁理士 小川 勝男 外1名

1. 発明の名称 樹脂組成物.

2. 特許請求の範囲

- 1. ジアリルフタレートのプレポリマーと、多官 能不飽和化合物と、光ラジカル重合開始剤と、 エポキシ樹脂と、光カチオン重合開始剤および 所定の硬化剤とからなることを特徴とする樹脂 組成物。
- 2. 上記ジアリルフタレートのプレポリマーが分 子生3000万至 30000 のジアリルフタレートのプ レポリマーであり、また、上記多官能不飽和化 合物が、ヒドロキシ化合物のアクリレートある いはメタクリレート、オリゴエステル・アクリ レートあるいは・メタクリレート、エポキシ・ アクリレートあるいは - メタクリレートの中か ら選ばれる少くとも 1 種類の多官能不飽和化合 物であることを特徴とする特許請求の範囲第1 項記収の樹脂組成物。・
- 上記硬化剤が、ジシアンジアミドとジアミノ

トリアジン変性イミダゾールとの混合物からな る硬化剤であることを特徴とする特許請求の範 囲第1項記載の樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、感光性樹脂組成物と熱硬化性樹脂組 成物とからなる樹脂組成物に係り、特に、アルカ り性のめっき条件に耐え、作業性に受れ、かつ、 後れた解像度を示すプリント配線板製造用樹脂組 成物に関する。

〔従来の技術〕

印刷配線板用ソルダレジストなどのレジスト材 科として熟硬化型のエポキシ樹脂系インクが使用 できることは、すでによく知られている。一方、 レジスト材料としてソルダレジストを考えた場合。 配級の高密度化にともなって回路上に形成するソ ルダレジストのパターン精度の向上が強く要求さ れている。

この要求に応えるために、無硬化性レジストに 代り、感光性のソルダレジストを用いて、露光、

現像して、高精度のレジストパターンを得る試みが投案されており、 この種レジスト材料の提案として、例えば、 特開昭第54 - 94595 号、 特開昭第58 - 62636 号、 特開昭第59 - 22047 号などの記載を挙げることができる。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記従来技術は、露光、現像によるレジストパターンの形成は可能であるものの、 高密度多層配線板製造において重要な要素となる 低コスト性、作薬性、値類性などの点について十 分な考慮がなされていなかった。

まず、配線板上に 郷光、 現像したレジストパターンを形成するためには、 少くとも、 配線板全面にレジスト膜を形成する工程と、 ネガマスク等を用いて 蘇光を行う工程と、 現像 液等により現像を行う工程とを経る必要がある。 配線板全面にレジスト 旋を形成するには、 レジストをフィルム 化 で 変布すればよいが、 フィルム化した 場合には、 作業性は良く、 かつ、 鷲光の際に ネガマスク

っき液中に長時間浸漬することによりレジストが 刺離してしまうという極めて重大な欠陥があった。 このようなレジストの耐めっき液性の問題は、近 年特に認識が深まってきた問題であるが、 第光・ 現像できるレジスト組成物でこの問題を解決する 方法はこれまで知られていなかった。

本発明の目的は、上記従来技術にみられた種々の問題点を解決して、安価な塗布用レジストでありながら、フィルム化したレジストの優れた作業性を乗ねそなえ、かつ、耐めっき液性の問題をも解消した、解像度の高い樹脂組成物を提供するととにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的は、樹脂組成物を、ジアリルフタレートのプレポリマーと、多官能不飽和化合物と、光ラジカル重合開始剤と、エポキン樹脂と、光カチオン重合開始剤および所定の硬化剤とからなる樹脂組成物とすることによって達成することができる。

上記組成中のジアリルフタレートのプレポリマ

また、レジスト組成上の制約から、塗布方法も 作楽性のよいスクリーン印刷が使用できないため に、 溶剤に希釈したレジストをスプレーするか、 あるいは、カーテンコーティングにより塗布する など、 作薬性の悪い方法をとらざるを得ないとい う問題があった。

さらに、現像処理においても、引火性の大きな 有機解削を用いるため、火災安全上の危険性があ り、1、1、1・トリクロルエタンのような塩衆 系帑剤による現像が望ましいものとされていた。

また、上記作業性の問題に加え、従来のレジストには、レジストパターンを形成した配殻板に化 学剤めっきを施す際に、高温、高アルカリ性のめ

また、上記樹脂組成物中の多官能不飽和化合物は、分子内に少くとも2個以上のエチレン結合を有する多官能不飽和化合物を示すもので、このような化合物の1例として、不飽和カルボン酸と2 価以上のポリヒドロキシ化合物とのエステル化反 応によって得られる化合物を挙げることができる。 ここで、不飽和カルボン酸としては、アクリル段、 メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイ ン畝などを、また、 2 価以上のポリヒドロキシ化 合物としては、エチレングリコール、プロピレン グリコール、トリエチレングリコール、ヒドロキ ノン、ピロガロールなどを、また、これら不飽和 カルポン酸とポリヒドロキシ化合物とのエステル 化反応によって得られる化合物としては、ジエチ レングリコールジアクリレート、ポリエチレング リコールジアクリレート、ネオペンチルグリコー ルジアクリレート、1,5ペンタンジオールジア クリレート、1.6 ヘキサンジオールジアクリレ ート、トリメチロールプロパントリアクリレート。 ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジエチ レングリコールジメタクリレート、トリメチロー ルプロパントリメタクリレート、1,3 ブタンジ オールジメタクリレートなどに代表されるジアク リレート、ジメタクリレート化合物やジペンタエ リスリトールのトリー、テトラー、ペンタ・アク リレートもしくは・メタクリレート、ソルビトー ルのトリー、テトラー、ペンター、ヘキサ・アク

ある。なお、必要により、上記化合物の混合物も 使用でき、また、必要によって、光ラジカル重合 開始剤の作用を増減する目的でアミン化合物添加 することもできる。

また、上記樹脂組成物中のエポキシ樹脂および 所定の硬化剤は、アルカリ性めっき液中浸費時に 剱箔上のソルダレジストが剥離するのを防ぐため に旋加するもので、エポキシ樹脂としては、平均 して1分子当り2個以上のエポキシ基を有するも ので、例えば、ピスフェノールA、ハロゲン化ビ スフェノールA、カテコール、レゾルシノールな どのような多価フェノールまたはグリセリンのよ うな多価アルコールとエピクロールヒドリンとを 塩基性触媒の存在下で反応させて得られるポリク リシジルエーテルあるいはポリクリシジルエステ ル、ノポラック型フェノール樹脂とエピクロール ヒドリンとを縮合させて得られるエポキシノボラ ック、過酸化法でエポキシ化したエポキシ化ポリ オレフィン、エポキシ化ポリブタジエン、ジシク ロペンタジェン化オキサイドあるいはエポキシ化 リレートもしくは・メタクリレートなどに代表される多価アクリレートあるいはメタクリレート、オリゴエステルアクリレート、オリカはエステルアクリレートなど、エポキシは沿るステルメタクリレートなど、カーののではなく、中では、必要によってはない。の、のではなく、また、必要によってきる。

植物油などを用いることができる。また、硬化剤としては、ジアミノトリアジン変性イミダゾール化合物とジシアンジアミドとの混合物がソルダレジストの剥離防止に対して好適である。ここで、ジアミノトリアジン変性イミダゾール化合物としては、エポキサイド化合物に対して潜在硬化性を有する、下配の一般式で示される化合物を用いることができる

(B はイミダゾール化合物を示す。) 例えば、 2.4ージアミノ・6 (ピーメチルイミダ ゾール・(1') } エチル・8・トリアジン、 2.4・ ジアミノ・6 (ピーエチルー 4'ーメチルイミダゾ ール・(1') } エチル・8・トリアジン、 2.4・ジ アミノ・6 (ピーウンテシルイミダゾール・(1')} エチル・8・トリアジンあるいは 2.4・ジアミノ 6 (ピーメチルイミダゾール・(1') } エチル・8 ・トリアジン・イソシアヌール酸付加物などであ る。

また、上記樹脂組成物中の光カチオン重合開始別はクロロセン現像時のエポキシ溶出とその他の添加物の脱落を防止するために添加するもので、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、芳香族スルフォニウム塩を用いることができる。特に、芳香族スルフォニウム塩は、反応性が速く、熱安定性が良いことで、好ましい。芳香族スルフォニウム塩の一般式は下記の通りである。

 $(M - PF_0 \cdot BF_0 \cdot SbF_0)$

さらに、本発明の樹脂組成物中には、必要であれば、希釈剤としての有機溶剤および瘡色剤、消 心剤、充てん剤、揺変剤を含むことができる。ただし、これらを含むことは本発明を特徴づける要素ではない。

この中、有機溶剤の適切な例としては、セロソルブ、セロソルブアセテート、メチルセロソルブ

能不飽和化合物 1 ~30 重量部、光ラジカル度合開始剤 0.5~20 重量部、エポキシ樹脂 5 ~30 重量部である。また、エポキシ樹脂の硬化剤として用いるジアミノトリアジン変性イミダゾール化合物、ジシアンジアミドおよび光カチオン重合開始剤の配合は、エポキシ樹脂 100 重量部に対して、それぞれ、1~20 重量部、0.5~15 重量部、0.5~20 重量部である。

なお、上記組成の下限および上限は、それぞれ、 樹脂組成物の感光感度が不足しないことおよび樹 脂組成物の密発質光性、 耐めっき性、 耐熱性が確 保できることを条件として求めて得た値である。 (作用)

本発明による樹脂組成物は、常恵で固体である ジアリルフタレートプレポリマーを多盤に含んで なるものであるため、裕剤添加によって組成物に 砒動性を付与することができ、また、スクリーン 印刷法による基板上への塗布も容易に行うことが できる。また、塗布後、罅光前の予備を染によっ て容易に固化するため、その表面にネガマスクを ブチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、テルピネオールなどの高沸点溶剤を、好ましいものとして、挙げる ことができる。ただし、アセトン、メチルエチルケトン、エタノールなども使用し得ないわけではない。

また、着色剤は、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルーなどの着色材料を適宜用いればよい。

消泡剤には、シリコーンオイルに代表される、シロキサン結合を含む有機けい素化合物を用いる。 充填剤は、無機フィラーとして樹脂組成物に添加するもので、シリカ、アルミナ、タルク等の徴 粉末を使用する。

また、揺変剤は、樹脂組成物の粘度、特に、チキソトロピー性の改善のために使用するもので、超微末シリカを用いることが好ましい。

以上、本発明の樹脂組成物の成分内容について 説明したが、その好ましい組成比は、ジアリルフ クレートプレポリマー 100 重量部に対して、多官

密密して観光することが可能である。

また、現像に関しては、ジアリルフタレートプレポリマー、多官能不認和化合物およびエポキシ 関胎の組合せの組成においてのみ 1 , 1 , 1 - トリクロルエタンのような塩紫系溶剤に可浴となる

ことを見出し、かつ、光カチオン重合開始剤の添加により露光硬化物装面が溶解しないことも合わせて見出し、このことによって、塩素系溶剤による現像が可能となった。

本発明樹脂組成物は、上記したような作用、特性を有するため、高密度、低価格の印刷配線板製造に特に好適なものであるが、他の用途に対して もその有効性を失うものではない。

(吳施例)

以下、本発明樹脂組成物の実施例について比較例とともに説明する。

奖施例 1

ます、下記(1)~(1)からなる樹脂組成物を調整した。各成分の配合比は第1表に示す通りである。

- (1) ジアリルフタレートプレポリマー
- (a) トリメチロールプロパントリメタクリレート(3官能メタクリレート)
- (ナ) エポキシ樹脂
- (コ 2 メチル・1 (4 (メチル)フェニル)- 2 モルフォリノ・プロパン・1 (光重合)

主成分に分散、容解した。次いで、上記組成物を常温まで冷却した後、出、(ハ、(ハを適量添加、混合して、最終樹脂組成物を得た。

上記樹脂組成物を、180メッシュステンレススクリーン版使用のスクリーン印刷機を用いて、回路を形成した印刷配線板上に全面に印刷した後、約80 cで30分間の予備乾燥を施した。この状態において、樹脂表面が固化し、ネガマスクを密着して38光できる場合をもって密着38光性良と判定することとした。

次いで、ネガマスクを通し、 400 W 高圧水銀ランプを用いて0.5~2分の範囲で、紫外線路光を行った後、1、1、1・トリクロルエタンを用いてスプレー現像を行った。現像による樹脂パターでの形成後、樹脂層 要面の類 微鏡 観察を行い、 での状態で、 表面が荒れていない場合をもって、 みの 値化性が良であると判定し、 エポキシ樹脂の 協力の 脱落がないものと判定することとした。

上記現像後の試料について、さらに、150 ℃30

開始剤)

出 ジシアンジアミド(硬化剤).

- (1') コチル・8・トリアジン(硬化剤)
- (h) ビス・〔4・(ジフェニルスルフォニオ)
 フェニル〕スルフィド・ビス・ヘキサフルオ
 ロフォスフェート(光カチオン重合開始剤)
 ここで、ジアリルフタレートプレポリマー(大阪 哲
 達佛製、商品名イソダップ)を、エポキシ樹脂と
 しては、フェノールノボラック型エポキシ(油化
 シェルエポキシᠲ製、商品名エピコート 142)を

樹脂組成物の調整は下配の手順により行った。 すなわち、まず、 (1) ~ (日を混合し、約80 c で 30 分間加熱攪拌した。 このとき、組成物の盗布特性 を一層良好なものとするため、溶剤(エチルセロ ソルブ)、着色剤(フタロシアニングリーン)、 消泡剤(シリコーンオイル)を適量添加して上配

分間の熱硬化処理を施し、印刷配線板を製造した。 との時、0.1 == 間隔のパターンの現像が可能である か否かによって、現像性の良否を判定することと した。

次いで、上記印刷配線板を下記組成のめっき液に30時間受債した後、網箔上の樹脂層の剝離の有無を検査し、耐めっき液性の判定を行った。

めっき液組成

CuSO₄ · 5H₂O ······ 13 8 / L EDTA · 2Na ····· 40 8 / L NaOH ····· 1158/L

ポリエチレングリコールステアリルアミン

····· 0.18/L

……全体を10とする景

α-α'-ジピリジル …… 5 啊/ L

ホルマリン(37%) …… 3㎡/ L

液温度 ····· 70 C PH = 12.3

さらに、上記印刷配線板を 260 でのはんだ液に 10 秒間设故し、樹脂層の剥離の有無によって耐熱 性の判定を行った。 以上の判定方法によって得られた樹脂層の特性 を第1 表に示した。

· 比較例 1

実施例1の場合と同一の成分で、成分の配合比が前記した本発明配合比の範囲からはずれている場合について、実施例1と同様にして印刷配線板を製造し、待られた樹脂層について、実施例1の場合と同一条件により、評価を行った。結果は第1 表に示す通りである。

第1 扱の結果から、実施例1 の場合には、いずれも、優れた特性を示すのに対して、比較例1については、多官能不認和化合物を含まない場合には光便化が十分でないために現像が不可能であると、エポキシ樹脂、ジシアンジアミド、ジアンはないまなける。エポキシ樹脂、ジシアンはない系では、エポを自動性の自動を生ずること、光のカリ性的の量が多すぎる場合には現像時に影響を生ずること、光のカリ性がの量が多すがあること、光のカリ性があること、光のカリ性があること、光の対象が不可能であること、光のシル重合開始剤量が05重量部よりも少い場合には光

第 1 装

												実	DE.	5 1	FI	1								比	权	61 1	1			
1	:	7	9		ッ		ナ	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
F 11	1 / 5		ールリメ				١	4	4	4	1	30	4	4	4	4	4	4	4	4	-	40	4	4	4	4	4	4	4	4
I	٦	ם	_	ŀ		1 5	2	15	5	30	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	4	35	15	15	15	15	15	15
			(4- #1)					1	1	1	1	1	0.5	20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	30	1	1	1	1
ز	シ	7	ン	ij	7	:	۲	2	0.7	4	2	2	2	2	800	225	2	2	2	2	2	2	0:6	5	2	2	-	2	2	2
2.1	4-ジ ール・ ン	77 : - (i	/ · 6 つ)。	(2' (+),	- s	ナル	1)	0.6	0.2	1.2	0.6	0.6	0.6	a.0	0.6	0.6	015	3	0.6	0.6	0.6	0.6	016	1.4	0.6	0.6	0.6	-	0.6	0.6
11)	フェニ	シル]	ジフスル	ラィト	<- E			0.3	0.1	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	800	3.0	0.3	0.3	800	0.7	0.3	0.3	0.3	0.3	004	40
经	Я	2	IX.		光		性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	不良	良	不良	良	良	良	良	良	ß
虧	ď	6	2		ŧ		性	A	Ą	A	良	良	良	A	良	良	良	良	良	良	-	-	쟤	1	-	1	不良	不良	不良	-
ēŧ			無				性	良	ß	<u>Q</u>	Ŕ	Ą	Ą	良	良	A	良	ß	良	£	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
現	,,	. ,	· -	-	ン	形	成	良	良	良	良	Д	Ř	良	良	Ą	良	良	良	良	柯	-	良	-	和可	和	良	良	良	不良
俊性	炎	ŧ i	iki	Œ	ſ	:	性	良	良	Ą	ß	良	良	A	良	<u></u>	£	良	良	良	-	-	良	-	-	-	£	ß	不良	-

硬化が十分でないこと、また、20重量部よりも多い場合には紫外線の吸収が過大となるために精細なパターン形成ができないこと、光カチオン重合開始剤についても光ラジカル重合開始剤と同様の 結果が得られること、などが知られる。

実施例 2

下配(1)~(1)からなる樹脂組成物を実施例1の場合と同様にして調整した。また、各成分の配合比は実施例1の場合を参考にして決めたものである。

- (イ) ジアリルフタレートプレポリマー(平均分子量3500、大阪質達勝製、商品名ダイソーダップ)
- (c) 多官能不飽和化合物(第2表に示したアクリレートおよびメタクリレート計5概)
- (1) エポキシ樹脂(エピビス型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ樹製、商品名エピコート 828)
- 臼 ベンゾインイソプロピルエーテル
- 田 ジシアンジアミド
- N 2,4-ジアミノ-6 { 2'-エチル-4'-メ

世部の範囲が好ましいことが知られる。

また、これら組成比の樹脂組成物は優れた解像 度を有する鮮鋭な光学像を示し、かつ、アルカリ 性めっき液中投資においても剥離のない膜を形成 し得ることが知られた。

比較例 2

実施例2と同一成分で配合比が前記本発明の範 助からずれた場合について樹脂組成物を調整し、 実施例2の場合と同様にして印刷配級板を製造し て、特性の評価を行った。

結果は第2表に示した通りで、比較例1の場合 と同じく、商足な特性を確保することができなか った。

〔発明の効果〕

以上述べてきたように、 樹脂組成物を本発明の 組成とすることによって、 スクリーン印刷が可能 で、 第光時に十分な固化を示し、 かつ、 塩 素系 剤で容易に現像することが可能であり、 さらに、 アルカリ性のめっき液に対して十分な射性を示し、 また、 現像工程において添加物の容出、 脱落がな チルイミダゾール - (1') } エチル - 8 - トリアジン

(h) ピス・(4・(ジフェニルスルフォニオ) フェニル)スルフィド・ピス・ヘキサフルオ ロアンチモネート

得られた樹脂脂の特性を第2表に示す。

	第	2	炎					·													
								ļ <u>.</u>	夹	始 节	y 2				比	較 8	1 2				
9.	1	<u>ソ</u> ・	-	<i>9</i> *	"	プ	L	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
多官		エチ		ノグ			ルト	4	-	_		-	4	40	-	-	-	-	-	4	-
能不	+	リメチリコ					シト	-	4	_	-	_	-	-	4	40	-		_	-	4
飽和	\ \ \ \ \	ンタリフ					ルト	_	_	4	-	_	_	-	-		4	_	_	-	-
化	1.6			リ	ジャレ	* - "	ルト	-	-	-	4	_	-			-	_	4		-	_
物物	ネジ	オベン	チョク	レグリ	11:	_	ルト	-	-	_	-	4	_	-	-	_	-	-	4	-	_
I.	F.	2	_		 -	8 2	8	15	15	15	15	15	35	15	35	15	35	35	35	15	15
ベン	11	ンイン	プ	ہ م	ルエ	ーテ	n	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ij	シ	アン	,	ジ	7	;	۲	2	2	2	2	2	5	2	5	2	5	5	5	2	2
イミタ	ージアミ ゾ・ル・	(1')).	エチル	·- S -	· F	リアジ	ン	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	1.4	0.6	1.4	0.6	1.4	1.4	1.4	0.6	0.6
ヒス・ ルフィ	(4・(: ド・ヒス	ンフェニノ -ヘキサ	レスル	07)フェ ンチャ	ニル) ネ・	7	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.7	0.3	0.7	0.3	0.7	0.7	0.7	0.04	4.0
æ	着	1	X.		光	ŧ	±	良	良	A	ß	<u>A</u>	A	不良	良	不良	良	良	良	良	鱼
iit	හ				ŧ	t	±	良	Ř	良	ß	Ą	-	-	-		-			不良	不良
耐		1	***			t	ŧ	良	ß.	ß.	良	良		-	-		_	-	_	-	_
現像	14	9		ン	j	ß 5	X	良	ß	良	良	良	不可	-	初可	-	A到	不可	Yall	良	良
性	炎	面	6	 史	化	ť	ŧ	A	良	良	良	良		-	_	_	_		_	不良	不良

いため、めっき液の受透による腱の剥離のない、 高解像度の樹脂組成物を得ることができた。

これらの特性を有することは、従来技術にみられた問題点を解決して、高精度のレジストパターンを形成し得ること、印刷配線板製造において作業性を考しく向上し、低コスト化し得ることを示すものである。

理人 弁理士 小川 勝 男